

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS.

(11) N° de publication : **2 838 071**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **02 04410**

(51) Int Cl⁷ : B 05 D 1/38, C 04 B 41/85, 41/89, C 03 C 8/14 //
F 16 D 69/02

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 09.04.02.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 10.10.03 Bulletin 03/41.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : SNECMA PROPULSION SOLIDE
Société anonyme — FR.

(72) Inventeur(s) : THEBAULT JACQUES, DISS PASCAL,
LAXAGUE MICHEL et LAVASSERIE ERIC.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

(54) PROTECTION CONTRE L'OXYDATION DE PIÈCES EN MATERIAU COMPOSITE.

(57) On applique sur une pièce à protéger une composition
contenant un mélange de poudre de borure constituée ma-
joritairement de TiB_2 , de poudre d'au moins un oxyde ré-
fractaire vitreux constituée majoritairement d'un mélange
borosilicaté, et d'un liant contenant une résine précurseur
de céramique. La résine est réticulée et est ensuite transfor-
mée en céramique par traitement thermique ou lors d'une
première exposition de la pièce en service à des températu-
res élevées.

FR 2 838 071 - A1



Arrière-plan de l'invention

5 L'invention concerne l'application d'un revêtement de protection contre l'oxydation sur des pièces en matériaux composites thermostrostructuraux contenant du carbone ou un autre matériau sensible à l'oxydation à température élevée, tel que le nitrure de bore.

10 Les matériaux composites thermostrostructuraux sont caractérisés par leurs propriétés mécaniques qui les rendent aptes à constituer des pièces de structure et par leur capacité à conserver ces propriétés mécaniques à des températures élevées. Ils sont constitués par un renfort fibreux densifié par une matrice en matériau réfractaire qui comble au moins partiellement la porosité du renfort fibreux. Les matériaux constitutifs du
15 renfort fibreux et de la matrice sont typiquement choisis parmi le carbone et les céramiques. Des exemples de matériaux composites thermostrostructuraux sont les composites carbone/carbone (C/C) et les composites à matrice céramique (CMC) tels que C/SiC (renfort en fibres de carbone et matrice carbure de silicium) ou C/C-SiC (renfort en fibres de carbone et
20 matrice mixte carbone-carbure de silicium), ou encore C/C-SiC-Si (composite C/C siliciuré par réaction avec Si).

Les matériaux composites thermostrostructuraux contiennent très fréquemment du carbone, que ce soit comme constituant des fibres, constituant au moins partiel de la matrice, ou encore constituant d'une
25 couche d'interphase formée sur les fibres pour assurer une liaison adéquate avec la matrice. Aussi, une protection contre l'oxydation est indispensable pour éviter une rapide détérioration de pièces formées de tels matériaux composites, lorsque ces pièces sont utilisées en atmosphère oxydante à une température supérieure à 350°C. Cela est vrai aussi
30 lorsque du nitrure de bore (BN) est utilisé comme constituant d'interphase entre fibres et matrice céramiques.

Il existe une abondante littérature concernant la formation de revêtements de protection anti-oxydation pour des pièces formées au moins en partie de carbone ou de graphite.

Dans le cas de pièces en matériaux composites thermostrostructuraux contenant du carbone, notamment de composites C/C, il est connu de former un revêtement de protection au moins en partie par une composition contenant du bore, et plus particulièrement une composition
5 ayant des propriétés auto-cicatrisantes. Par composition auto-cicatrisante, on entend une composition qui, par passage à l'état visqueux à la température d'utilisation des pièces, peut colmater des fissures qui sont susceptibles de se former dans le revêtement de protection. Sinon, en
10 atmosphère oxydante, de telles fissures offriraient un accès à l'oxygène du milieu ambiant pour atteindre le matériau composite et s'infiltrer dans la porosité résiduelle de celui-ci. Des compositions auto-cicatrisantes couramment utilisées sont des verres borés, notamment des verres borosilicates. On pourra se référer par exemple au document
US 4 613 522.

15 Il est connu aussi du document EP 0 609 160 de former un revêtement de protection contre l'oxydation par un mélange de diborure de zirconium ZrB_2 , de silice colloïdale SiO_2 et de carbure de silicium SiC . On note que, dans ce document, l'utilisation du diborure de titane TiB_2 est déconseillée.

20 L'oxyde B_2O_3 est l'élément essentiel des compositions de protection borées. Il a une température de fusion relativement basse (environ $450^\circ C$) et mouille bien la surface carbonée à protéger. Toutefois, lorsque la température devient supérieure à $1000^\circ C$, B_2O_3 se volatilise et la capacité de protection s'amenuise.

25 En outre, du fait de sa température de fusion relativement basse, l'oxyde B_2O_3 peut être éliminé de la surface des pièces par soufflage par un courant gazeux parcourant cette surface. De plus, B_2O_3 est hydrophile et forme des hydroxydes de bore qui commencent à se volatiliser à des températures relativement basses (dès $150^\circ C$).

30 Or, il existe un besoin de protection pour des pièces utilisées en environnement humide à haute température.

Il en est ainsi notamment pour des divergents de tuyères de moteurs fusées à hydrogène et oxygène, la vapeur d'eau produite et éjectée à travers la tuyère créant non seulement un environnement

humide et oxydant, mais balayant aussi la surface de la paroi interne du divergent.

Il en est ainsi également pour des disques de frein en composite C/C tels qu'utilisés en aéronautique, lorsque l'atterrissage et le roulage au sol se font sur des pistes humides.

On connaît aussi du document EP 0 550 305 un procédé de réalisation d'un revêtement de protection de pièces en matériau composite contenant du carbone offrant une résistance à l'abrasion et au soufflage. Ce procédé comprend la formation, sur les pièces, d'un revêtement contenant un mélange d'une poudre céramique non oxyde (telle qu'une poudre de carbure, nitrure, borure ou siliciure), d'une poudre d'oxyde réfractaire ayant des propriétés cicatrisantes par formation d'un verre (telle qu'une poudre d'un mélange silice-alumine) et un liant constitué par une résine précurseur de céramique (par exemple une résine polycarbosilane, polytitanocarbosilane ou analogue, polysilazane, polyvinylsilane, ou silicone), le précurseur étant ensuite transformé en céramique. Une couche de protection est obtenue avec une phase céramique non oxyde et une phase cicatrisante constituant deux réseaux interpénétrés, et offrant de ce fait la résistance recherchée à l'abrasion et au soufflage.

Objet et résumé de l'invention

L'invention a pour but de fournir un procédé de protection contre l'oxydation d'une pièce en matériau composite qui présente une efficacité élevée, particulièrement en environnement humide.

Ce but est atteint grâce à un procédé comprenant : l'application sur la pièce d'une composition contenant un mélange d'au moins un borure sous forme de poudre, d'au moins un oxyde réfractaire vitreux sous forme de poudre ayant des propriétés cicatrisantes par formation d'un verre, et d'un liant comprenant une résine précurseur d'une céramique réfractaire ; et la réticulation de la résine,

procédé selon lequel ladite poudre de borure est composée au moins majoritairement de diborure de titane TiB_2 , et ladite poudre d'au moins un oxyde réfractaire vitreux comprend majoritairement un mélange borosilicaté.

Par mélange borosilicaté, ou système borosilicate, on entend ici une association d'oxyde de bore et d'oxyde de silicium, c'est-à-dire un système (B_2O_3, SiO_2).

5 Outre le diborure de titane TiB_2 , la poudre de borure peut comporter au moins un autre borure métallique tel que du borure d'aluminium, comme AlB_2 et/ou AlB_{12} et/ou du borure de silicium comme SiB_4 et/ou SiB_6 .

10 Comme cela ressortira des exemples donnés dans la description qui suit, une telle composition apporte de façon surprenante une protection effective et durable contre l'oxydation, y compris en environnement humide, et ce en dépit de la présence de B_2O_3 .

15 Le liant peut consister en un polymère précurseur de céramique choisi parmi les polycarbosilanes, polytitanocarbosilanes, polysilazanes, polyvinylsilanes et résines silicones. La réticulation de ce polymère est réalisée de préférence à l'air à une température inférieure à $400^\circ C$.

Avantageusement, l'on applique sur la pièce une composition formant, après réticulation, une épaisseur comprise entre 200 et $700\ \mu m$.

Avantageusement encore, la composition est appliquée sur la pièce en plusieurs couches successives, avec réticulation intermédiaire.

20 La céramisation (transformation) du précurseur de céramique réfractaire se fait à température élevée. La céramisation peut être réalisée après application de la composition et avant première utilisation de la pièce par un traitement thermique à une température typiquement supérieure à $600^\circ C$, en atmosphère neutre. La céramisation peut aussi
25 être réalisée à plus haute température en atmosphère oxydante, de préférence à une température supérieure ou égale à $800^\circ C$. La céramisation est alors réalisée pendant une durée plus limitée, par exemple par flash-oxydation dans un four sous air ou par flammage à l'air, ou encore par couplage inductif direct avec un inducteur lorsque la nature
30 et la forme de la pièce le permettent.

En variante, la céramisation peut être réalisée directement lors de la première utilisation de la pièce en service à haute température.

Dans le cas où la pièce à protéger est en composite C/C, l'application de la composition peut être réalisée directement sur la pièce
35 ou après formation d'une sous-couche réfractaire, par exemple en SiC.

Une telle sous-couche a pour fonction de former une barrière supplémentaire de protection contre l'oxydation, mais est sujette à fissuration. La sous-couche peut être formée par voie réactive, par exemple avec gaz SiO, par dépôt ou infiltration chimique en phase vapeur ou par céramisation d'un précurseur, ou peut être obtenue par siliciuration du composite C/C par le silicium, donnant une sous-couche de type SiC-Si.

Selon une autre particularité du procédé selon l'invention, celui-ci comprend une étape préalable d'imprégnation de la pièce par une composition contenant au moins un phosphate, par exemple phosphate d'aluminium ou de magnésium, l'imprégnation étant suivie d'un traitement thermique à une température supérieure à 600°C.

Afin de faciliter son application, notamment d'ajuster la viscosité, la composition comprend de préférence un solvant de la résine précurseur de céramique. L'application de la composition peut être réalisée par enduction au pinceau ou pistolettage, puis élimination du solvant par séchage, et réticulation de la résine.

Afin d'augmenter la résistance du revêtement de protection au soufflage, la composition peut comprendre des charges supplémentaires sous forme de fibres courtes, ou whiskers, en matière réfractaire, par exemple en céramique, telle que carbure de silicium ou alumine.

L'invention a aussi pour objet une pièce en matériau composite contenant du carbone munie d'un revêtement de protection tel qu'obtenu par le procédé défini plus haut. Cette pièce peut être une pièce de friction en composite C/C ou un divergent de tuyère de moteur-fusée.

Brève description des dessins

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée faite ci-après, à titre indicatif mais non limitatif. Il sera fait référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la Figure 1 montre des étapes successives de formation d'un revêtement de protection contre l'oxydation selon un mode de réalisation de l'invention ; et

- les Figures 2 à 4 montrent des courbes qui illustrent la tenue de revêtements de protection obtenus conformément à l'invention en

atmosphère oxydante sèche et humide à des températures de 1000°C ou 1200°C.

Description détaillée de modes de réalisation

5 L'invention sera décrite ci-après dans le cadre de son application à la protection contre l'oxydation de pièces en matériau composite C/C, notamment des divergents de tuyères de moteurs fusées et des pièces de friction tels que des disques de frein d'avions.

10 Toutefois, comme déjà indiqué, l'invention peut être appliquée à tous matériaux composites contenant du carbone, ou autre matériau sensible à l'oxydation, notamment des CMC à renfort fibreux en carbone ou présentant une interphase en carbone ou en nitrure de bore (BN) entre fibres du renfort et matrice céramique, par exemple en SiC.

15 Une première étape 10 du procédé consiste à préparer la composition à appliquer à la surface de la pièce à protéger.

La composition comporte :

20 - une poudre de diborure métallique comprenant au moins majoritairement (plus de 50 % en poids) du diborure de titane TiB_2 sous forme finement divisée, auquel peuvent être ajoutés éventuellement un ou plusieurs autres borures tels que du borure d'aluminium AlB_2 et/ou AlB_{12} et/ou du borure de silicium SiB_4 et/ou SiB_6 .

25 - des oxydes réfractaires sous forme finement divisée (poudre) capables de produire ou formant un verre silicaté auto-cicatrisant aux températures d'utilisation en service envisagées pour la pièce, lesquels oxydes comportent majoritairement de l'oxyde de bore et de l'oxyde de silicium,

- une résine précurseur de céramique réfractaire faisant fonction de liant,

- un solvant de la résine, et

30 - éventuellement des charges solides sous forme de fibres courtes, ou whiskers, en céramique.

35 Les constituants du verre de type silicaté, outre les oxydes de bore et de silicium, peuvent être des oxydes permettant de régler la plage de température dans laquelle le verre présente un comportement visqueux utile pour réaliser la fonction de cicatrisation tels que des oxydes

d'éléments alcalins : Na_2O , K_2O , des oxydes de baryum BaO ou de calcium CaO ou de magnésium MgO , de l'alumine Al_2O_3 , du monoxyde de plomb PbO , un oxyde de fer,...

5 Ainsi, on pourra utiliser une poudre de verre "PYREX" de la société des Etats-Unis d'Amérique "CORNING" dont la composition est principalement (en pourcentages massiques) :

	SiO_2	80,60%
	B_2O_3	12,60%
	Na_2O	4,2%
10	Al_2O_3	2,25%
	Cl	0,1%
	CaO	0,1%
	MgO	0,05%
15	Fe_2O_3	0,04%

20 D'autres verres sont utilisables qui sont formés majoritairement d'oxydes de bore et de silicium tels que ceux produits par la société allemande "SCHOTT" sous les références "8330", "8337B", "8486" et "88656".

25 La résine précurseur de céramique réfractaire est choisie par exemple parmi : les polycarbosilanes (PCS), précurseurs du carbure de silicium SiC ; les polytitanocarbosilanes (PTCS) ou autres dérivés dans lesquels le titane a été remplacé par un autre métal (tel que le zirconium), ces produits précurseurs de SiC étant notamment commercialisés par la société japonaise UBE ; ou d'autres précurseurs de systèmes Si-C-O ou Si-C-N comme des polysilazanes, des polysiloxanes, des polyvinylsilanes (PVS) ou des résines silicones.

30 Le solvant de la résine est choisi par exemple parmi le xylène, le toluène, le perchloréthylène, le cyclohexane, l'octane,

Les charges supplémentaires éventuelles sous forme de fibres courtes ou whiskers sont par exemple en carbure de silicium SiC , par exemple des fibres commercialisées sous la dénomination "NICALON" par la société japonaise Nippon Carbon, ou en alumine Al_2O_3 , par exemple les

fibres Al_2O_3 commercialisées par la société britannique ICI sous la dénomination "SAFFIL".

5 La composition, de préférence après homogénéisation par agitation, est appliquée sur la surface de la pièce à protéger, l'application étant réalisée par exemple par enduction au pinceau ou pistoletage (projection). De préférence, l'application est réalisée en plusieurs couches successives, par exemple en deux couches (étapes 20 et 40) avantageusement séparées par une étape (30) de séchage (élimination du solvant) et de réticulation de la résine.

10 La quantité totale de composition déposée est de préférence comprise entre 25 mg/cm^2 et 110 mg/cm^2 , après élimination du solvant par séchage à l'étuve, de manière à obtenir un revêtement, après réticulation, ayant une épaisseur comprise entre $200 \mu\text{m}$ et $700 \mu\text{m}$.

15 La réticulation de la résine transforme celle-ci en un polymère insoluble qui assure la cohésion des grains de poudre de borure et de verre et des whiskers éventuels et l'accrochage de la couche de revêtement sur la pièce. La réticulation intermédiaire, avant dépôt d'une couche suivante, évite une dissolution de la couche préalablement déposée par le solvant contenu dans la couche déposée ensuite et favorise
20 une bonne homogénéité du revêtement globalement formé.

Une étape de réticulation finale 50 est réalisée après formation et séchage de la dernière couche.

La réticulation de la résine est réalisée à l'air à une température fonction de la nature de celle-ci, de préférence inférieure à 400°C . Dans le
25 cas du PCS, la réticulation peut être réalisée par élévation de la température jusqu'à 350°C à l'air ou en présence d'oxygène.

Un traitement thermique de céramisation du polymère précurseur de céramique réfractaire (transformation du polymère en céramique) peut être réalisé ensuite (étape 60), en élevant la température au-dessus de
30 600°C , jusqu'à par exemple environ 900°C , sous atmosphère neutre. Le traitement de céramisation peut toutefois être réalisé en atmosphère oxydante, à condition d'être rapide et à température relativement élevée, par exemple supérieure ou égale à 800°C , par exemple par flammage à l'air, ou par flash-oxydation dans un four sous air, ou par chauffage local
35 par couplage inductif avec un inducteur, lorsque la nature et la forme de la

pièce le permettent. Le flammage à l'air peut être réalisé au moyen d'un chalumeau, ce qui permet de maîtriser localement la céramisation.

La réalisation de la céramisation avant première utilisation en service de la pièce permet d'obtenir une étanchéification et d'envisager
5 une utilisation à relativement basse température.

Toutefois, ce traitement thermique peut ne pas être réalisé avant mise en service de la pièce, la céramisation se produisant alors pendant l'utilisation de la pièce, dès qu'elle est exposée à une température suffisamment élevée.

10 Après traitement thermique, on obtient une pièce munie d'un revêtement de protection comprenant une céramique réfractaire, issue de la céramisation du précurseur, une phase auto-cicatrisante de type verre silicaté comprenant majoritairement les oxydes B_2O_3 et SiO_2 et une charge formée au moins majoritairement de grains de TiB_2 et éventuellement de
15 whiskers.

Le diborure TiB_2 , constitue un régénérateur de B_2O_3 . En effet, B_2O_3 ayant tendance à se volatiliser à partir de $400^{\circ}C$ - $500^{\circ}C$, c'est TiB_2 qui, en s'oxydant à partir de $550^{\circ}C$, vient compenser la disparition de B_2O_3 en engendrant $B_2O_3 + TiO_2$. L'oxyde TiO_2 est dispersé dans les oxydes du
20 verre silicaté et contribue à en augmenter la viscosité tout en maintenant son pouvoir cicatrisant.

Le ou les borures autres que TiB_2 et présents minoritairement sont par exemple choisis parmi des borures d'aluminium ou de silicium qui permettent de générer B_2O_3 , mais aussi un ou des oxydes réfractaires.
25 Lorsque du borure d'aluminium est présent, l'alumine engendrée pendant l'utilisation du produit peut alors réagir avec la silice SiO_2 présente et produire des phases silico-alumineuses, plus réfractaires, par exemple de la mullite ($3Al_2O_3, 2SiO_2$). Outre le renforcement du caractère réfractaire du revêtement formé, cela peut améliorer la tenue de celui-ci au soufflage.

30 Les charges supplémentaires sous forme de fibres courtes ou whiskers en céramique permettent de retenir le verre lorsqu'il passe dans un état visqueux trop fluide et augmentent donc la résistance du revêtement au soufflage (cas par exemple de divergents de fusée) et à la centrifugation (cas par exemple de disques de frein).

La composition du revêtement final désiré est déterminée par celle de la composition à appliquer sur la pièce, étant noté que la quantité de solvant est ajustée pour conférer la viscosité appropriée pour réaliser l'application au pinceau ou par pistoletage.

- 5 Selon une variante du procédé, une étape préalable d'imprégnation d'une pièce à protéger est réalisée avant l'étape 20 afin de former une protection interne contre l'oxydation ancrée dans la porosité de la pièce. L'imprégnation est réalisée par une composition contenant au moins un phosphate, par exemple du phosphate d'aluminium $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$. Comme
- 10 décrit dans le document US 5 853 821, cette imprégnation peut être réalisée après un traitement à cœur de la pièce par une solution contenant un agent mouillant puis séchage. Après imprégnation et séchage subséquent, un traitement thermique est effectué en atmosphère neutre. Après application du revêtement de protection conformément à l'invention,
- 15 on obtient une pièce présentant à la fois une bonne tenue à l'oxydation à température élevée et en atmosphère humide et une bonne tenue à l'oxydation à des températures plus basses, y compris en présence de catalyseurs d'oxydation.

- On notera que, selon l'application envisagée, la composition peut
- 20 être appliquée sur toute ou partie de la surface extérieure d'une pièce. Par exemple, dans le cas de disques de frein, la composition peut être appliquée seulement sur les surfaces autres que la ou les surfaces frottantes et, dans le cas de divergents de tuyères de propulseurs, la composition peut n'être appliquée que sur la surface interne du divergent.

25

Exemple 1

- Afin de vérifier l'efficacité d'un revêtement de protection selon l'invention, des échantillons de composite C/C ont été munis d'un revêtement de protection dans les conditions suivantes et testés à
- 30 température élevée (1000°C ou plus) sous air sec et sous air humide.

Les échantillons sont des blocs en composite C/C formé d'un renfort en fibres de carbone densifié par une matrice de carbone pyrolytique obtenue par infiltration chimique en phase gazeuse.

35

La composition suivante a été réalisée :

	Poudre de TiB_2 :	320 g
	Poudre de verre "PYREX" :	83,6 g
	Résine PCS (à l'état sec, solide) :	100 g
5	Solvant (xylène) :	150 g.

Après homogénéisation du mélange, la composition a été appliquée au pinceau sur toute la surface extérieure des échantillons, l'application étant faite en deux couches successives avec séchage intermédiaire et, dans certains cas, avec réticulation intermédiaire du PCS.

- 10 Après réticulation finale, les échantillons ont été soumis à un traitement thermique de céramisation du PCS en étant portés jusqu'à une température de 900°C en atmosphère neutre. Le traitement thermique de céramisation du PCS a été réalisé ici préalablement aux essais afin de pouvoir mesurer la masse initiale des substrats après traitement
- 15 thermique et évaluer la variation de masse après exposition sous atmosphère oxydante. Comme indiqué plus haut, un tel traitement thermique de céramisation n'est pas normalement nécessaire avant utilisation des pièces protégées.

- 20 Le tableau I ci-dessous indique, pour différents échantillons, la masse m de composition déposée par unité de surface, ainsi que la variation relative de masse de l'échantillon mesurée après 1 heure d'exposition sous air sec à 1200°C.

Tableau I

25

Echantillon	m (mg/cm ²)	Réticulation intermédiaire	Variation de Masse (%)
A	33	non	- 1,6
B	67	non	+ 1,15
C	104	non	+ 1,05
D	29	oui	+ 1
E	46	oui	+ 1,4
F	102	oui	+ 1,9

On constate que hormis l'échantillon A, on observe une augmentation de masse due à l'oxydation de TiB_2 .

Cet essai montre l'intérêt de la réalisation en deux couches avec une réticulation intermédiaire entre les deux couches ainsi que l'influence de l'épaisseur totale du revêtement.

La Figure 2 montre la variation de masse relative mesurée après des expositions successives, chacune d'une durée de 15 min, sous air sec et sous air humide (100 % d'humidité relative à 20°C) à 1000°C pour des échantillons revêtus de deux couches avec réticulation intermédiaire du PCS, tandis que la Figure 3 montre la variation de masse relative mesurée après des expositions successives, chacune d'une durée de 10 min sous air sec et sous air humide à 1200°C, pour des mêmes échantillons.

On ne constate aucune perte de masse, ce qui montre l'exceptionnelle tenue du revêtement en atmosphère humide en dépit de la présence de B_2O_3 .

Exemple 2

Des échantillons en composite C/C identiques à ceux de l'exemple 1 ont été munis d'un revêtement de protection par application d'une couche ou de deux couches (avec dans ce dernier cas séchage et réticulation intermédiaire de la première couche) de la composition suivante :

Poudre de TiB_2	:	80 g
Poudre de verre "PYREX"	:	20,9 g
Résine silicone	:	31,25 g
Solvant (xylène)	:	31,25 g

A titre d'exemple, la résine silicone utilisée est une résine commercialisée par la société allemande Wacker Chemie sous la référence "H62C".

Après réticulation finale (traitement thermique à 220°C, sans catalyseur), les échantillons ont été soumis à un traitement thermique de céramisation de la silicone en étant portés à 900°C en atmosphère neutre.

Le tableau II ci-dessous indique, pour différents échantillons, le nombre de couches déposées et les variations de masse relatives

mesurées $\Delta m/m$ par rapport à la masse initiale m après céramisation de la silicone, après 20 minutes à 1200°C sous air sec, puis ensuite après 5 heures à 650°C sous air sec et ensuite après encore 5 heures à 650°C sous air sec.

5

Tableau II

Echantillon	Nombre de couches	20 min à 1 200°C	5 h à 650°C	5 h à 650°C
G	1	- 0,63	- 1,96	- 4,08
H	2	+ 0,46	- 0,88	- 1,08

Cet exemple confirme l'efficacité du revêtement, notamment lorsqu'il est formé en deux couches avec réticulation intermédiaire.

10

Exemple 3

Des échantillons en composite C/C identiques à ceux de l'exemple 1 ont été munis d'un revêtement de protection par application d'une couche de la composition de l'Exemple 2 (échantillons I et J) ou de deux couches (échantillons K et L), avec dans ce dernier cas séchage et réticulation intermédiaire de la première couche.

15

Après réticulation finale, les échantillons ont été soumis à un traitement thermique de céramisation de la silicone à 900°C.

20

La figure 4 montre la variation de masse relative mesurée par rapport à la masse initiale, après réticulation de la silicone, pour les différents échantillons I, J, K, L exposés pendant des périodes successives de 15 minutes à 1000°C sous air humide (100 % d'humidité relative à 20°C).

25

On constate encore l'efficacité du revêtement, en particulier lorsqu'il est déposé en deux couches avec réticulation intermédiaire, puisque aucune perte de masse n'est alors observée après 105 minutes.

Exemple 4

Des échantillons en composite C/C ont été munis d'un revêtement de protection en deux couches réticulées en utilisant la composition de l'exemple 1.

- 5 Les échantillons ont été testés dans une installation simulant les conditions de fonctionnement d'un moteur cryotechnique (mélange gazeux 75 % H₂O + 25 % H₂ en volume).

Le tableau III ci-après indique les variations de masse relatives mesurées pour différents cycles, l'un ayant été répété.

10

Tableau III

Cycle	Variation de masse (%)		
	1 cycle	2 cycles	3 cycles
I. Température : 1000°C Pression absolue : 60 mbar Durée : 640 s	+ 1,8		
II. Température : 1300°C Pression absolue : 65 mbar Durée : 670 s	+ 1,5		
III. Température : 1400°C Pression absolue : 210 mbar Durée : 670 s	+ 1,05	+ 2,08	+ 1,29
IV. Température : 1500°C Pression absolue : 210 mbar Durée : 670 s	- 1,18		

- 15 A titre de comparaison, un cycle I a été réalisé sur un échantillon de composite C/C dépourvu de revêtement de protection. Une variation relative de masse de -1,4 % a été mesurée.

Cet exemple montre l'efficacité à haute température de cette protection dans une ambiance très humide et en présence d'hydrogène H₂.

20

Exemple 5

Des mêmes échantillons en composite C/C sont munis de revêtements de protection suivant les trois procédés suivants :

5 Echantillons M : suivant le procédé de l'exemple 2, avec céramisation finale à 900°C ;

10 Echantillons N : suivant le procédé de l'exemple 1 du document US 5 853 821 consistant à immerger les échantillons en composite C/C dans un réservoir à agitation par ultrasons contenant une solution à 0,5 % en poids dans l'eau d'un agent mouillant commercialisé sous la dénomination "MARLOPHEN 89" par la société allemande Hüls, puis, après séchage, à appliquer au pinceau une solution de phosphate d'aluminium $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ à 50 % en poids dans de l'eau. Après séchage, un traitement thermique est effectué sous azote en élevant progressivement la température jusqu'à 700°C ;

15 Echantillons O : en appliquant successivement la protection appliquée aux échantillons N selon le brevet US 5 853 821 puis la protection appliquée aux échantillons M conformément à l'invention.

20 Le tableau IV ci-après donne les pertes de masse relatives mesurées pour différents essais, certains essais étant réalisés en condition d'oxydation catalysée par présence d'acétate de potassium.

Tableau IV

Conditions	Présence d'acétate de K	Echantillons M	Echantillons N	Echantillons O
5 cycles de 5 h à 650°C	non	- 6,9	- 4,1	- 2,1
5 cycles de 5 h à 650°C	oui	- 23,9	- 3,4	- 3,3
5 cycles de 5 h à 650°C + 10 min à 1200°C + 2 cycles de 5 h à 650°C	non	- 2,0	- 11,75	- 3,4
5 cycles de 5 h à 650°C + 10 min à 1200°C + 2 cycles de 5 h à 650°C	oui	- 47,8	- 43,20	- 18,0

En l'absence d'un traitement final de céramisation type "flash-
oxydant" qui réalise une étanchéification, cet essai montre que la
protection conforme à l'invention présente une efficacité moindre à
relativement basse température, notamment en présence de catalyseur
5 d'oxydation, en comparaison avec la tenue aux températures élevées en
atmosphère humide. La protection réalisée selon le brevet US 5 853 821
est par contre efficace à relativement basse température, y compris en
présence de catalyseur d'oxydation. Les essais sur les échantillons O
montrent l'effet de synergie apporté par l'association des deux types de
10 protection.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de protection contre l'oxydation d'une pièce en matériau composite, comprenant : l'application sur la pièce d'une composition contenant un mélange d'au moins un borure sous forme de poudre, d'au moins un oxyde réfractaire vitreux sous forme de poudre ayant des propriétés cicatrisantes par formation d'un verre, et d'un liant comprenant une résine précurseur d'une céramique réfractaire; et la réticulation de la résine,
- 5
- 10 caractérisé en ce que ladite poudre de borure est constituée majoritairement par du diborure de titane TiB_2 , et ladite poudre d'au moins un oxyde réfractaire vitreux comprend majoritairement un mélange borosilicaté.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liant comprend un polymère précurseur de céramique choisi parmi les polycarbosilanes, polytitanocarbosilanes, polysilazanes, polyvinylsilanes et résines silicones.
- 15
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la réticulation est réalisée à une température inférieure à 400°C.
- 20
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on applique sur la pièce une composition formant, après réticulation, une couche d'épaisseur comprise entre 200 μm et 700 μm .
- 25
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la composition est appliquée sur la pièce en plusieurs couches successives, avec réticulation intermédiaire.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de traitement thermique de céramisation par transformation du précurseur de céramique réfractaire.
- 30
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'étape de traitement thermique est réalisée à une température supérieure à 600°C, en atmosphère neutre.

8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'étape de traitement thermique est réalisée à une température supérieure ou égale à 800°C en atmosphère oxydante pendant une durée limitée.

5 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le traitement thermique est réalisé par l'un des procédés consistant dans une flash-oxydation dans un four, un flammage à l'air ou un chauffage local par couplage inductif.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, pour la protection d'une pièce en matériau composite carbone/carbone, caractérisé en ce que l'application de la composition est réalisée après formation d'une sous-couche réfractaire.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'on forme une sous-couche réfractaire contenant du carbure de silicium.

15 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il comprend préalablement l'imprégnation de la pièce par une composition contenant au moins un phosphate.

20 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la composition comprend en outre un solvant de la résine précurseur de céramique, afin d'ajuster la viscosité de la composition.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'application de la composition est réalisée par enduction ou pistoletage, puis élimination du solvant par séchage.

25 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que la composition comprend en outre des fibres courtes en matériau réfractaire.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que ladite poudre de borure comprend en outre au moins un borure choisi parmi les borures d'aluminium et de silicium.

30 17. Pièce en matériau composite munie d'un revêtement de protection contre l'oxydation comprenant une phase continue de céramique réfractaire, une phase auto-cicatrisante formée d'au moins un oxyde réfractaire et une charge formée d'au moins un borure réfractaire,

caractérisée en ce que la phase auto-cicatrisante comprend majoritairement un système borosilicate, et ladite charge est formée majoritairement par du diborure de titane TiB_2 .

5 18. Pièce selon la revendication 17, caractérisée en ce que ladite charge comprend en outre au moins un borure choisi parmi les borures d'aluminium et de silicium.

19. Pièce selon l'une quelconque des revendications 17 et 18, caractérisée en ce que le revêtement comprend en outre des fibres courtes en matériau réfractaire.

10 20. Pièce selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, caractérisée en ce qu'elle est munie d'un revêtement interne de protection contre l'oxydation comprenant au moins au moins un phosphate.

21. Pièce selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, constituant une pièce de friction en matériau composite carbone/carbone.

15 22. Pièce selon la revendication 21, caractérisée en ce qu'elle est munie d'un revêtement de protection sur ses surfaces autres que la ou les surfaces frottantes.

20 23. Pièce selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, constituant un divergent de tuyère de moteur fusée dont au moins la surface interne est munie d'un revêtement de protection contre l'oxydation.

1/3

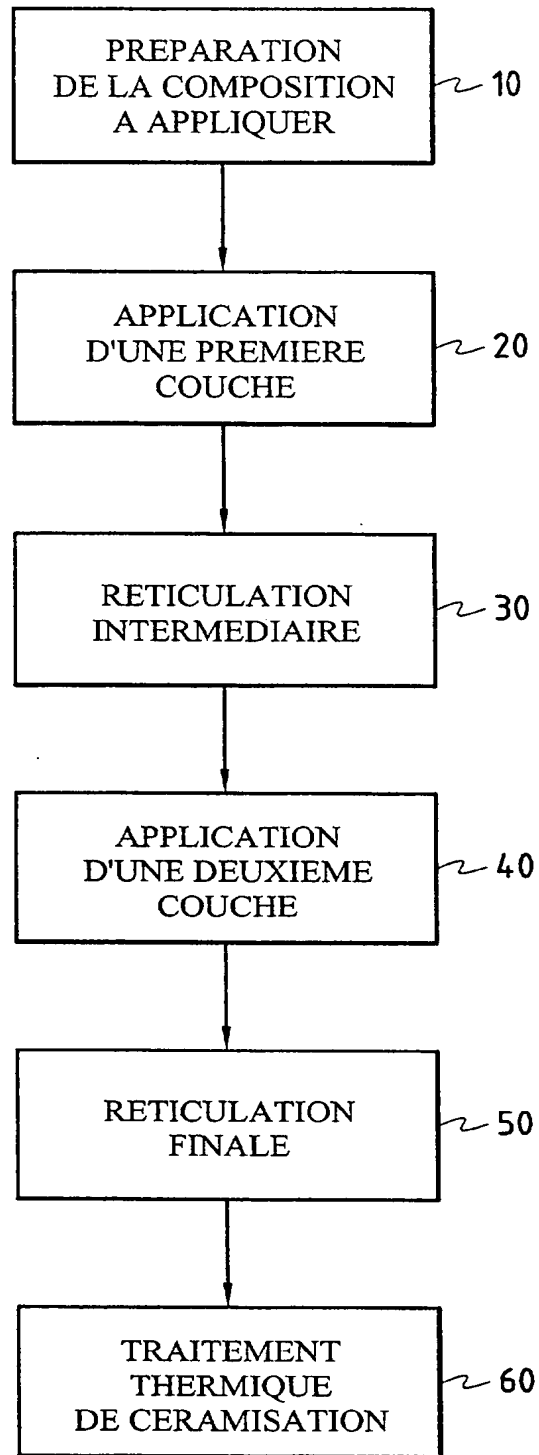


FIG.1

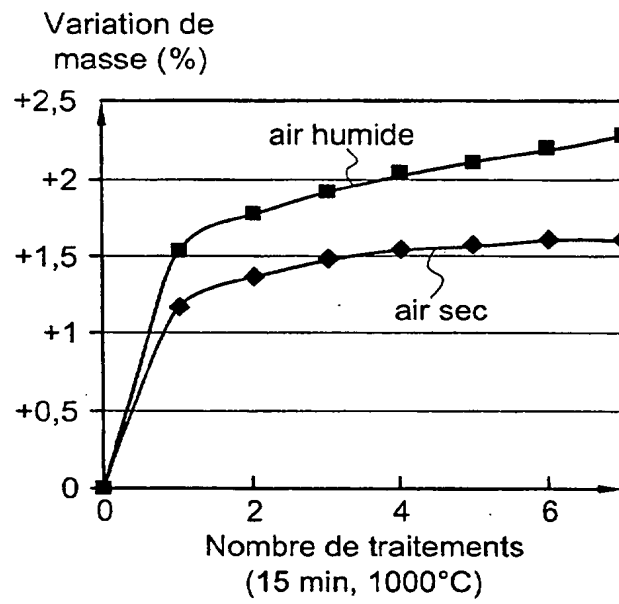


FIG.2

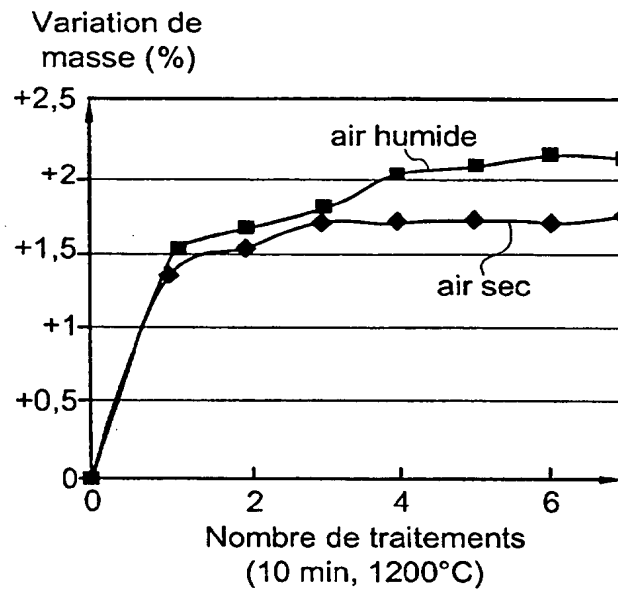


FIG.3

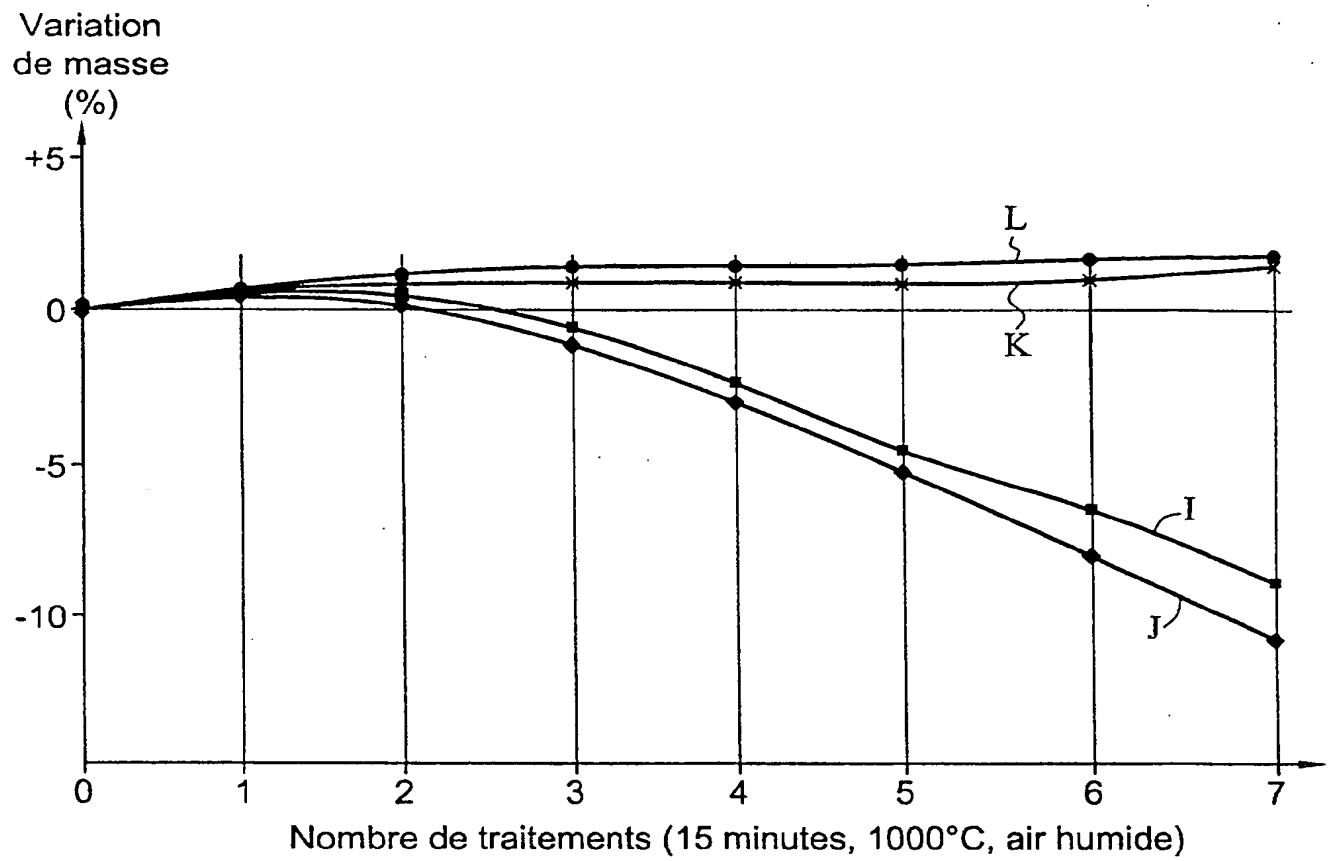


FIG.4



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2838071

N° d'enregistrement
national

FA 617460
FR 0204410

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 5 536 574 A (CARTER JOHN A) 16 juillet 1996 (1996-07-16) * revendications * * exemples *	1-23	B05D1/38 C04B41/85 C04B41/89 C03C8/14
A	US 4 931 413 A (WEIR RICHARD L ET AL) 5 juin 1990 (1990-06-05) * revendications * * exemples * * colonne 2, ligne 45 - ligne 55 *	1-23	
D,A	EP 0 609 160 A (PECHINEY RECHERCHE) 3 août 1994 (1994-08-03) * revendications * * exemples * * page 3, ligne 22 - ligne 24 *	1-23	
D,A	EP 0 550 305 A (EUROP PROPULSION) 7 juillet 1993 (1993-07-07) * revendications * * exemples * * page 4, ligne 31 - ligne 36 *	1-23	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C04B F16D F02K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 décembre 2002		Rosenberger, J	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0204410 FA 617460**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 13-12-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5536574	A	16-07-1996	AUCUN
US 4931413	A	05-06-1990	WO 8803519 A1 19-05-1988 CA 1268785 A1 08-05-1990
EP 0609160	A	03-08-1994	FR 2700773 A1 29-07-1994 AU 666061 B2 25-01-1996 AU 5473894 A 04-08-1994 BR 9400344 A 16-08-1994 CA 2114071 A1 29-07-1994 DE 69400098 D1 25-04-1996 DE 69400098 T2 24-10-1996 EP 0609160 A1 03-08-1994 JP 6287468 A 11-10-1994 US 5420084 A 30-05-1995 ZA 9400505 A 05-09-1994
EP 0550305	A	07-07-1993	FR 2685693 A1 02-07-1993 CA 2086380 A1 01-07-1993 DE 69210000 D1 23-05-1996 DE 69210000 T2 12-09-1996 EP 0550305 A1 07-07-1993 JP 5270950 A 19-10-1993 US 5622751 A 22-04-1997

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82